

УДК 678.745.2 + 537.311.1

А.С. КАТАШИНСКИЙ, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ, В.Г. ХОМЕНКО, В.З. БАРСУКОВ

Київський національний університет технологій та дизайну

ВПЛИВ ДОПАНТІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНА

В статті параметричним квантовохімічним методом МО ЛКАО в наближенні РМЗ виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють недоповані та доповані аніонами F^- , NO_3^- форми поліаніліну (ПАНІ). Показано, що основний вклад в підвищення електропровідності допованої форми ПАНІ вносять електрони дестабілізованих валентних оболонок катіонів азоту та аніон - допантів. Обчислена ширина забороненої зони в комплексах ПАНІ-допант яка корелює з експериментальним значенням провідності вказаних комплексів

Ключові слова: поліанілін, аніони, ширина забороненої зони, електропровідність

Механізм виникнення електронної провідності в електропровідних полімерах (ЕПП) є однією з центральних та актуальних проблем для таких матеріалів і потребує дослідження та обґрунтування різними методами [1–4]. Поліанілін (ПАНІ) є типовим представником ЕПП, який має досить стабільні властивості. Відомо, що електронна провідність в ПАНІ виникає тільки після його допування протонами та аніонами. Єдина електронно-провідна форма ПАНІ – сіль емеральдіну (СЕМ). Інші чисельні форми ПАНІ – напівпровідники з низькою електронною провідністю або діелектрики [1, 2].

Метою даної роботи є теоретичний аналіз електронної структури поліаніліну (ПАНІ) після допування, оцінка впливу окремих іонів на електродну електропровідність (на прикладі катіона H^+ та аніонів NO_3^- , F^-).

Об'єкти та методи дослідження

Моделі різних форм ПАНІ наведені в роботах [1, 2]. Різні форми ПАНІ перш за все відрізняються ступенем окиснення. В якості базових для розрахунків нами були вибрані молекулярні кластери, до складу яких входять п'ять бензольних циклів, які моделюють геометричну і електронну структуру емеральдіна (МК-1) і повністю протоновану і доповану аніонами (МК-2, 3) форми емеральдіну (рис. 1).

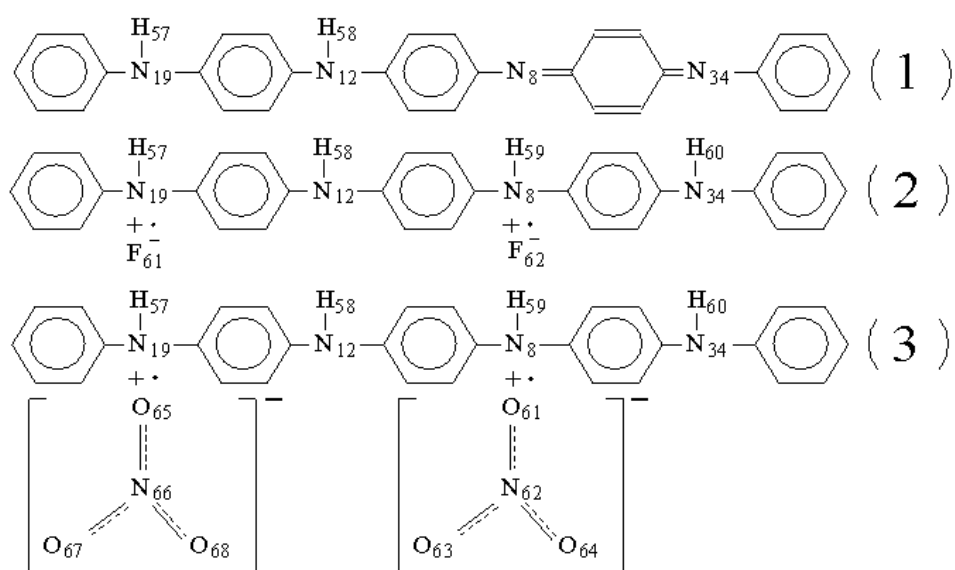


Рис. 1. Молекулярні кластери ПАНІ недоповані (1) та доповані: (2) – ПАНІ-НF; (3) – ПАНІ-НNO₃

Результати та їх обговорення

Параметричним квантовохімічним методом МО ЛКАО виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють повністю окислену та доповані форми поліаніліну (ПАНІ). Установлено, що основний вклад в підвищення електропровідності допованої форми ПАНІ вносять електрони дестабілізованих валентних оболонок 4-х координованих катіонів азоту та аніон-допантів. Показано, що теоретично розрахована ширина забороненої зони комплексів ΔE корелює з їх експериментально визначеною провідністю. Із результатів розрахунків електронної структури комплексів слідує, що протонування ПАНІ супроводжується утворенням локалізованих двохцентрових N-H σ -зв'язків та викликає значний перерозподіл електронної густини між атомними орбіталями, зв'язками і силовими центрами (рис. 2). Підвищення координаційного (КЧ) імінного азоту з 2-х до 3-х викликає дестабілізацію зв'язків N-C, що проявляється в збільшенні довжини N-C та зниженні значень їх порядків зв'язків (табл. 1, 2). Отже, перетворення подвійного N=C зв'язку в простий супроводжується його видовженням та ослабленням (табл. 1).

Таблиця 1. Рівноважні довжини зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв'язків $\rho(A-B)$ в комплексі ПАНІ- HNO_3

Зв'язки	Синглет			Триплет		
	R(A-B)	P(A-B)	$\rho(A-B)$	R(A-B)	P(A-B)	$\rho(A-B)$
N ₈ -C ₇	1,3321	1,6568	0,7033	1,4630	0,9975	0,0621
N ₈ -C ₂₄	1,4344	1,0391	0,0974	1,4592	0,9868	0,0532
N ₈ -H ₆₀	1,0375	0,8365	—	0,9938	0,9589	—
N ₁₂ -C ₁	1,3535	0,4225	0,4679	1,4385	1,0532	0,1108
N ₁₂ -C ₁₃	1,3669	0,3174	0,3639	1,4448	1,0305	0,0864
N ₁₂ -H ₅₉	0,9944	0,9641	—	0,9983	0,9663	—
N ₁₉ -C ₁₈	1,3354	1,6286	0,6776	1,4626	1,9978	0,6373
N ₁₉ -C ₄₆	1,4487	0,9963	0,0559	1,4631	1,0406	0,1031
N ₁₉ -H ₅₇	1,0403	0,8212	—	0,9959	0,9632	—
C ₁ -C ₂	1,4425	1,0928	0,1457	1,3985	1,3704	0,4152
C ₁ -C ₃	1,4531	1,0745	0,1290	1,4060	1,3479	0,3934
C ₂ -C ₅	1,3499	1,7689	0,7964	1,3906	1,4395	0,4718
C ₃ -C ₉	1,3464	1,7937	0,8202	1,3985	1,4603	0,4916
C ₅ -C ₇	1,4502	1,0701	0,1224	1,3947	1,3812	0,4322
C ₇ -C ₉	1,4609	1,0594	0,1139	1,3985	1,3595	0,4151
C ₁₃ -C ₁₄	1,4446	1,1140	0,1662	1,3997	1,3772	0,4254
C ₁₃ -C ₂₂	1,4379	1,1112	0,1649	1,3991	1,3605	0,4069
C ₁₄ -C ₁₆	1,3518	1,7416	0,7717	1,3910	1,4371	0,4689
C ₁₆ -C ₁₈	1,4479	1,0847	0,1367	1,3948	1,3837	0,4328
C ₁₈ -C ₂₀	1,4508	1,0856	0,1387	1,3990	1,3585	0,4130
C ₂₀ -C ₂₂	1,3515	1,7453	0,7733	1,3866	1,4585	0,4906
O ₆₁ -N ₈	2,7263	0,0529	—	1,8755	0,2043	0,0047
N ₆₂ -O ₆₁	1,2629	1,1805	0,2575	1,2965	1,07448	0,1908
O ₆₃ -N ₆₂	1,2412	1,2796	0,3409	1,2284	1,3450	0,3966
O ₆₄ -N ₆₂	1,2146	1,4309	0,4739	1,2078	1,4586	0,5050
O ₆₅ -N ₁₉	2,7216	0,0545	—	1,8610	0,2052	0,0038
N ₆₆ -O ₆₅	1,2649	1,1825	0,2572	1,3024	1,0628	0,1797
O ₆₇ -N ₆₆	1,2377	1,2996	0,3556	1,2219	1,3709	0,4187
O ₆₈ -N ₆₆	1,2168	1,4150	0,4592	1,2096	1,4510	0,4979

Внаслідок утворення $\sigma(\text{N-H})$ – зв'язків між азотом і протоном зростає полярність і іонність зв'язків N-C між 3-х координованими атомами азоту і вуглецю. В зв'язку з тим, що на утворенні в результаті протонування $\sigma(\text{N-H})$ -зв'язки зміщується частина електронної густини з атомних орбіталей

(АО) азоту, протоновані атоми азоту втрачають понад 70% π -електронного заряду (рис. 2). Важливим наслідком зменшення π -зарядів на атомах азоту полімеру в досліджуваних комплексах ПАНІ- HNO_3 і ПАНІ- HF , стало вирівнювання довжин $R(\text{C}-\text{C})$ і порядків зв'язків $r(\text{C}-\text{C})$ в кільцях (табл. 1, 2).

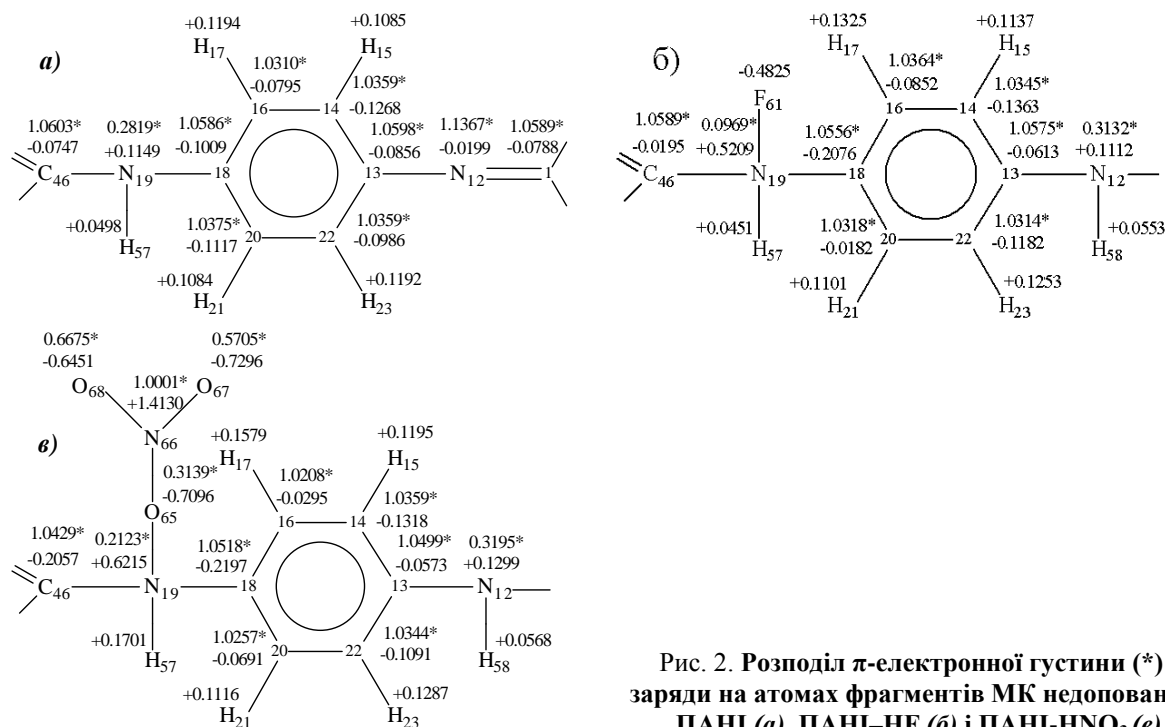


Рис. 2. Розподіл π -електронної густини (*) і заряди на атомах фрагментів МК недопротонованого ПАНІ (а), ПАНІ- HF (б) і ПАНІ- HNO_3 (в)

Таблиця 2. Рівноважні довжини зв'язків $R(\text{A}-\text{B})$, Å і відповідні їм порядки зв'язків $r(\text{A}-\text{B})$ в комплексі ПАНІ- HF

Зв'язки	Синглет			Триплет		
	$R(\text{A}-\text{B})$	$P(\text{A}-\text{B})$	$P\pi(\text{A}-\text{B})$	$R(\text{A}-\text{B})$	$P(\text{A}-\text{B})$	$P\pi(\text{A}-\text{B})$
N_8-C_7	1,4375	1,0475	0,0995	1,4612	0,9688	0,0383
N_8-C_{24}	1,4787	0,0325	1,4709	1,4702	0,9702	0,0390
N_8-H_{60}	0,9948	0,9748	—	0,9961	0,9654	—
$\text{N}_{12}-\text{C}_1$	1,3547	1,4575	0,5099	1,4393	1,0359	0,0926
$\text{N}_{12}-\text{C}_{13}$	1,4311	1,0189	0,0782	1,4411	1,0436	0,0946
$\text{N}_{12}-\text{H}_{59}$	0,9941	0,9610	—	0,9969	0,96604	—
$\text{N}_{19}-\text{C}_{18}$	1,3682	1,3695	0,4217	1,4711	0,9697	0,0389
$\text{N}_{19}-\text{C}_{46}$	1,4457	0,9879	0,0689	1,4712	0,9686	0,0384
$\text{N}_{19}-\text{H}_{57}$	0,9997	0,9468	—	0,9963	0,9652	—
C_1-C_2	1,4329	1,1501	0,1982	1,3973	1,3861	0,4321
C_1-C_3	1,4366	1,1521	0,2009	1,4052	1,3517	0,3982
C_2-C_5	1,3616	1,6468	0,6758	1,3911	1,4245	0,4571
C_3-C_9	1,3645	1,6260	0,6549	1,3859	1,4629	0,4948
C_5-C_7	1,4213	1,1992	0,2516	1,3952	1,4051	0,4524
C_7-C_9	1,4155	1,2223	0,2727	1,4003	1,3656	0,4196
$\text{C}_{13}-\text{C}_{14}$	1,4114	1,2777	0,3275	1,4033	1,3576	0,4043
$\text{C}_{13}-\text{C}_{22}$	1,4055	1,2959	0,1649	1,3994	1,3803	0,4264
$\text{C}_{14}-\text{C}_{16}$	1,3707	1,5672	0,5972	1,3849	1,4516	0,4875
$\text{C}_{16}-\text{C}_{18}$	1,4251	1,1997	0,2462	1,3994	1,3719	0,4258
$\text{C}_{18}-\text{C}_{20}$	1,4283	1,2031	0,2507	1,3958	1,3591	0,4464
$\text{C}_{20}-\text{C}_{22}$	1,3724	1,5479	0,5778	1,3902	1,4300	0,4627
$\text{F}_{62}-\text{N}_8$	1,4656	0,8592	—	1,8070	0,2718	—
$\text{F}_{61}-\text{N}_{19}$	3,3902	0,0023	—	1,8066	0,2727	—

Із наведених в табл. 3 даних слідує, що в комплексі ПАНІ- HNO_3 вклад атомів азоту (N_8 і N_{19}) полімеру разом з атомами кисню (O_{61} , O_{65}) аніон-допанта NO_3^- в формування наполовину заповнених вищих МО складає порядку 80%. 20% електронної густини, яких не вистачає до 1e, поставляють атоми вуглецю 4-х циклів, які утворюють зв'язки з атомами N_8 , N_{12} і N_{19} .

Повністю відновлений ПАНІ в результаті самовільного процесу переходить в стан з відкритими оболонками, а 4-х координовані атоми азоту переходять в форму катіон-радикалів [1]. Основний вклад в формування ВЗМО в комплексі ПАНІ- HF [3] вносять аніон-допанти F^- і електрони атомів азоту N_8 і N_{19} . В комплексах ПАНІ- HNO_3 в порівнянні з комплексом ПАНІ- HF (табл. 3), вклад електронів атомів аніон-допанта в формування ВЗМО незначний. В процесі самовільного переходу комплексу ПАНІ- HNO_3 із синглетного в триплетний стан рівноважна відстань між допантом і ПАНІ зменшується на 0,8585 Å, а порядок зв'язку збільшується майже в чотири рази і стає рівним 0,2047 (табл. 1).

Таблиця 3. Енергії вищих наполовину заповнених МО і вклади атомів в формування комплексів ПАНІ- HNO_3 , ПАНІ- HF в стані з відкритими оболонками

Комплекс	Енергії ВЗМО, еВ	Атомні орбіталі	Атоми азоту ПАНІ і вклади їх ОА в ВЗМО		Атоми допанта і вклади їх ОА в ВЗМО	
ПАНІ- HNO_3	– 5,9025	–	N_8	N_{19}	O_{61}	O_{65}
		2s	0,0004	0,0729	–	0,0038
		2p	0,0056	0,4265	–	0,2664
	– 6,0202	2s	0,0676	0,0004	0,0046	–
		2p	0,5105	0,0037	0,2576	–
ПАНІ- HF	– 4,3704	–	N_8	N_{19}	F_{61}	F_{62}
		2s	0,1308	–	–	0,0010
		2p	0,3185	–	–	0,4683
	– 4,4612	2s	–	0,1296	0,0067	–
		2p	–	0,3154	0,4710	–

В комплексі ПАНІ- HNO_3 електропровідній формі процес дестабілізації N–C-зв'язку внаслідок компенсаційного ефекту супроводжується стабілізацією зв'язку R(N–O) між полімером і допантом NO_3^- . Отже, в стані з відкритими оболонками внаслідок зменшення відстані між допантом і ПАНІ, комплекс ПАНІ- HNO_3 стабілізується. Крім того, внаслідок зменшення відстані допант – ПАНІ, зростає електрон – електронне відштовхування між електронами аніон – допанта NO_3^- і електронами ПАНІ, внаслідок чого зв'язки між валентними електронами і позитивним атомним остовом полімеру дестабілізуються. Ступінь дестабілізації електронної хмари ПАНІ під впливом допанта буде залежати не тільки від величини відстані R_e між ПАНІ і допантом, але і від фізико-хімічних властивостей допанта.

Із результатів розрахунків електронної структури вільного аніону NO_3^- слідує, що значення π -зарядів на атомах азоту і кисню відповідно рівні $q_\pi(\text{N}) = 1,0669$, $q_\pi(\text{O}) = 0,4932$, π -порядки внутрімолекулярних зв'язків $p_\pi(\text{N–O}) = 0,3556$. Внаслідок симетричного розміщення атомів кисню відносно азоту дипольний момент вільного аніону $\mu(\text{NO}_3^-) = 0$.

В комплексі ПАНІ- HNO_3 під впливом поля полімеру геометрична симетрія NO_3^- порушується. Крім того відбувається деформація електронної хмари NO_3^- і перерозподіл електронної густини між атомами і зв'язками NO_3^- , внаслідок чого порушується рівність π -порядків зв'язків $r_\pi(\text{N}-\text{O})$, значення яких тепер змінюються в межах 0,1908 - 0,5050.

Порушення геометричної симетрії і симетрії в розподілі електронної густини вказують на можливість утворення індукційного дипольного моменту в NO_3^- . Диполь-дипольне притягання між індукційним диполем NO_3^- і диполем ПАНІ доповнюють сили електрон-ядерного притягання між допантом і полімером, що сприяє їх зближенню.

На схемі (рис. 3) показано розміщення молекулярних енергетичних рівнів в комплексах з відкритими оболонками поліаніліну з аніон - допантами F^- , NO_3^- . Наявність частково заповнених і повністю вільних негативних рівнів свідчить про здатність комплексів зміщувати на себе в сполуках електронну густину та набувати негативного заряду. Самовільний перехід повністю допованої форми ПАНІ з синглетного стану в стан з відкритими оболонками супроводжується розпаруванням спінів ВЗМО та утворенням двох напівзаповнених МО. В стані з відкритими оболонками під впливом поля π -електрони з більш глибоких МО будуть переходити на верхні частково заповнені МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допантів та катіон-радикалами азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ. Отже, в результаті самовільного переходу повністю допованої фази ПАНІ в стан з відкритими оболонками валентна зона ПАНІ перетворюється в зону провідності, а ПАНІ – в провідник електричного струму.

Ширина забороненої зони (ΔE) обчислювалася як різниця енергій верхньої заповненої МО $E(\text{ВЗМО})$ і нижньої наполовину заповненої МО $E(\text{ННЗМО})$: $\Delta E = E(\text{ННЗМО}) - E(\text{ВЗМО})$. Обчислений в такий спосіб значення ΔE для МК-2 і 3 відповідно дорівнюють 4,2612 та 3,4796 еВ. Менше значення теоретично обчисленої ширини забороненої зони в комплексі ПАНІ- NO_3 вказує на більш високу провідність комплексу в порівнянні ПАНІ- HF , що узгоджується з експериментальним значенням провідності вказаних комплексів, отриманих в роботі [4].

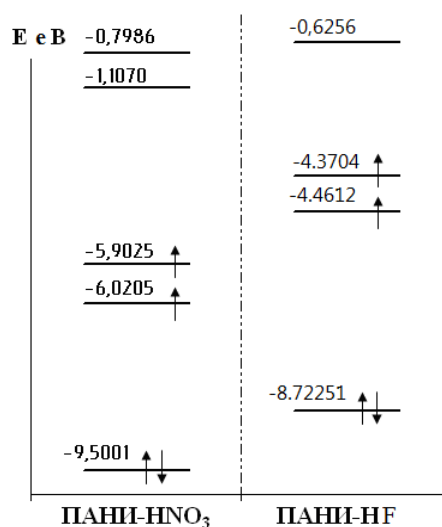


Рис. 3. Схема розміщення негативних молекулярних енергетичних рівнів в комплексах ПАНІ- HF , ПАНІ- HNO_3

Висновки

В результаті протонування і утворення зв'язків «N – аніон» 4-х координований азот втрачає частину електронної густини та переходить в форму катіон-радикала. Відновлений ПАНІ в триплетному стані більш стабільний, ніж в синглетному, а його ВЗМО в значній мірі дестабілізовані.

Електропровідність повністю допованої форми ПАНІ (солі емеральдіну) в стані з відкритими оболонками пояснюється тим, що під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони переходять з більш глибоких МО на частково заповнені вищі МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допанти та катіон-радикали азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ.

Список використаної літератури:

1. Alan J. Heeger. Semiconduction and Metallic Polymer: The Fourth Generation of Polymeric Materials // The Journal of physical chemistry. – 2001. – V. B105, №36. – p. 8475–8491.
2. Alan G. MacDiarmid. “Syntethetic metals”: a novel role for organic polymers // Current Applied Physics. – 2001. – V 1. – p. 269–279.
3. А.С. Каташинський, К.В. Лихницький, В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко. Вплив одноатомних однозарядних іонів фізико-хімічні властивості поліаніліну // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2009. – № 46. – с. 114–123.
4. M. D. Catedral, A. K. G. Tapia, R. V. Sarmago. Effect of Dopant Ions on the Electrical Conductivity and Microstructure of Polyaniline (Emeraldine Salt) // Science Diliman – 2004. – V. 16, Iss. 2 – p. 41–46.

Стаття надійшла в редакцію 02.07.2012

Влияние допантов на физико-химические свойства полианилина

Каташинский А.С., Лихницкий К.В., Хоменко В.Г., Барсуков В.З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

В статье параметрическим квантовохимическим методом МО ЛКАО в приближении РМЗ произведен расчет равновесных значений геометрических параметров и распределение электронной плотности в молекулярных кластерах, которые моделируют недопированные и допированные анионами F^- , NO_3^- формы полианилина (ПАНИ). Показано, что основной вклад в повышение электропроводности допированной формы ПАНИ вносят электроны дестабилизированных валентных оболочек катионов азота и анион - допантов. Вычислена ширина запрещенной зоны в комплексах ПАНИ-допант, которая коррелирует с экспериментальными значениями проводимости солей ПАНИ.

Ключевые слова: полианилин, анионы, ширина запрещенной зоны, электропроводимость.

Influence of dopants on physical-chemical properties of polyaniline

Katashinskii A.S., Lykhnytskyi K.V., Khomenko V.G., Barsukov V.Z.

Kiev national university of technologies and design

In the paper a calculation of electronic structure for the molecular clusters of non-doped and full-doped forms of polyaniline (PANI) was carried out with full optimization of their geometrical parameters by using semi-empiric quantum-chemical MO LCAO method in the PM3 approximation. It was shown that the electrons of destabilized valence shells nitrogen cations and anion-dopants make the main contribution to increasing the electronic conductivity of full-doped form of PANI. It was calculated the energy gaps for doped form of PANI, which correlate with electronic conductivity of PANI salts.

Keywords: polyaniline, anions, energy gap, electronic conductivity.